

**(54) ADHESIVE COMPOSITION**

(11) 62-141080 (A) (43) 24.6.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-280830 (22) 13.12.1985  
 (71) BRIDGESTONE CORP (72) KINJI MASUDA  
 (51) Int. Cl. C09J3/12

**PURPOSE:** To obtain an adhesive composition capable of bonding a thermoplastic olefinic rubber to an organic fiber firmly in a short time by a simple operation, by adding a halogenated polyolefin in a specified weight proportion to an adhesive consisting mainly of a halogenated rubber.

**CONSTITUTION:** An adhesive consisting mainly of a halogenated rubber, such as a chlorinated rubber, a chlorosulfonated rubber or a brominated rubber, is mixed with 3~300pts.wt., based on 100pts.wt. adhesive solids, halogenated polyolefin to give an objective adhesive composition. As the halogenated polyolefin, a chlorinated polyolefin, a chlorinated polyethylene, etc., are suitably used. The obtained adhesive composition is applied to an organic fiber such as nylon fiber, which is pressed by heating against a thermoplastic olefinic rubber, thereby giving firm bonding to each other without decreasing the essential properties of the thermoplastic olefinic rubber or affecting the organic fiber.

**(54) VULCANIZING ADHESIVE COMPOSITION AND BONDING BY USING IT**

(11) 62-141082 (A) (43) 24.6.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-279235 (22) 13.12.1985  
 (71) NOK CORP (72) SHOJI HAGIWARA(1)  
 (51) Int. Cl. C09J3/16, C08G59/62

**PURPOSE:** To obtain a vulcanizing adhesive composition capable of bonding metal to fluororubber firmly and stably, by mixing a novolak epoxy resin, a novolak phenolic resin, and a curing agent for a novolak phenolic resin.

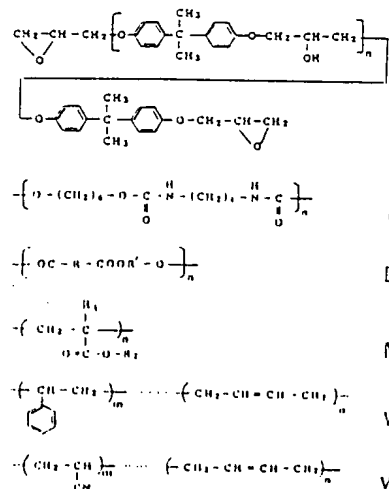
**CONSTITUTION:** An objective vulcanizing adhesive composition is obtained by mixing as essential components a novolak epoxy resin (A) obtained by reacting a novolak resin with epichlorohydrin to form glycidyl ether from the phenolic hydroxyl group, a novolak phenolic resin (B) obtained by reacting phenols with formaldehyde in the presence of an acid catalyst, and a curing agent (C) for component B (e.g., hexamethylenetetramine). This composition is applied on a metal such as aluminum or copper and is then brought into contact with an unvulcanized fluororubber, which are pressed against each other to vulcanize the rubber at its vulcanization temperature. The bonded object thus obtained will not undergo separation even when treated at high temperatures.

**(54) THERMOSETTING ADHESIVE FILM**

(11) 62-141083 (A) (43) 24.6.1987 (19) JP  
 (21) Appl. No. 60-280667 (22) 13.12.1985  
 (71) SONY CHEM K.K. (72) YOSHIO OMORI(2)  
 (51) Int. Cl. C09J3/16, C08L63/00

**PURPOSE:** To obtain the titled adhesive which gives a film having excellent strength and a long life with good workability, and has excellent stability and a short cure time, by mixing an epoxy resin, a specified curing agent, and a thermoplastic resin which can improve the film-forming ability.

**CONSTITUTION:** The titled adhesive is obtained by mixing 100pts.wt. mixture of 100pts.wt. epoxy resin (A), such as a bisphenol A epoxy resin of formula I (wherein n is 5~8), and 1~20pts.wt. curing agent for an epoxy resin (B), such as adipohydrazide or a modified imidazole, which is an inert solid at ordinary temperatures and is activated after melting by heating to be reactive, with 0.5~2,000pts.wt. thermoplastic resin (C), such as a urethane resin of formula II, a polyester resin of formula III, an acrylic rubber of formula IV (wherein R<sub>1</sub> is H or CH<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> is 1~12C alkyl), an SBR of formula V or an NBR of formula VI, which can improve the film-forming ability.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-141083

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 09 J 3/16  
C 08 L 63/00

識別記号

JFP  
NJM

庁内整理番号

7102-4J  
6561-4J

④ 公開 昭和62年(1987)6月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 フィルム状熱硬化型接着剤

⑭ 特 願 昭60-280667

⑮ 出 願 昭60(1985)12月13日

⑯ 発 明 者 大 森 良 男 鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場  
内  
⑯ 発 明 者 安 藤 尚 鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場  
内  
⑯ 発 明 者 山 田 幸 男 鹿沼市さつき町18番地 ソニーケミカル株式会社鹿沼工場  
内  
⑰ 出 願 人 ソニーケミカル株式会 東京都中央区日本橋室町1丁目6番地  
社  
⑱ 代 理 人 弁理士 伊 藤 貞 外1名

明 細 書

発明の名称 フィルム状熱硬化型接着剤

特許請求の範囲

エポキシ樹脂と、

常温では不活性であり、加熱により活性を有するエポキシ樹脂の硬化剤と、

フィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂を含有し、

上記エポキシ樹脂と硬化剤100重量部に対して上記熱可塑性樹脂を0.5～2000重量部配合し、且つ上記エポキシ樹脂100重量部に対して上記硬化剤を1～200重量部配合したことを特徴とするフィルム状熱硬化型接着剤。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、フィルム状にして使用する熱硬化型接着剤に関する。

〔発明の概要〕

本発明は、フィルム状熱硬化型接着剤をエポキ

シ樹脂と、エポキシ樹脂の硬化剤と、フィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂を含有させて構成することにより、安定性及び強度の優れた接着剤が得られるようにしたものである。

〔従来の技術〕

例えば電子部品を電子器機の所定部位へ接着するための接着剤として、フィルム状熱硬化型接着剤の使用が提案されている。従来のこの種の接着剤は、樹脂としてエポキシ樹脂単体を使用し、常温でも活性のある硬化剤をフィルム中に直接混合することにより構成していた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

従来のフィルム状熱硬化型接着剤の場合、フィルムとしての強度が不足していたため、シール抜きや所定形状に切断する際にフィルムが伸びたり、割れたりする恐れがあつた。また、常温でも活性のある硬化剤がフィルム中に直接混合されていたため、フィルム状での安定性(ポットライフ)に

乏しく、低温保存などの対策が必要であつた。また、接着剤中に使用されている樹脂は主としてエポキシ樹脂のみであるため、制紙上へ塗布する際に、接着剤が弾かれたり、流れたりしてフィルム化が困難であつた。更に、フィルム寿命の長い接着剤は硬化に時間がかかり、逆に硬化時間の早いものはフィルム寿命が短いという問題点もあつた。

本発明は、上記問題点を解決することができるフィルム状熱硬化型接着剤を提供するものである。

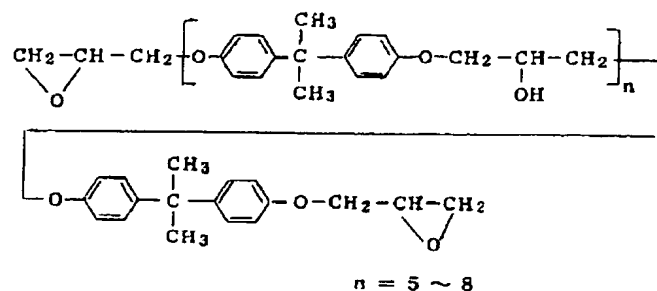
#### 〔問題点を解決するための手段〕

本発明においては、フィルム状熱硬化型接着剤の組成として、エポキシ樹脂と、常温では不活性であり、加熱により活性を有するエポキシ樹脂の硬化剤と、フィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂を含有させ、これらの配合比として、エポキシ樹脂と硬化剤 100 重量部に対して熱可塑性樹脂を 0.5 ～ 2000 重量部に選定すると共に、エポキシ樹脂 100 重量部に対してエポキシ樹脂の硬化剤を 1

～ 200 重量部に選定する。

エポキシ樹脂としては、ビスフェノール型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族ポリエポキシ樹脂、ダイマー酸又はトリマー酸変成物、その他のエポキシ変成物などを使用することができる。下記にこれらの具体例及び商品名を例示する。

#### (a) ビスフェノール A 型エポキシ樹脂

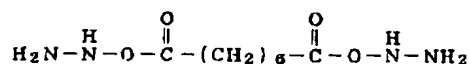


商品名 …… エピコート 828, エピコート 1007, YD011

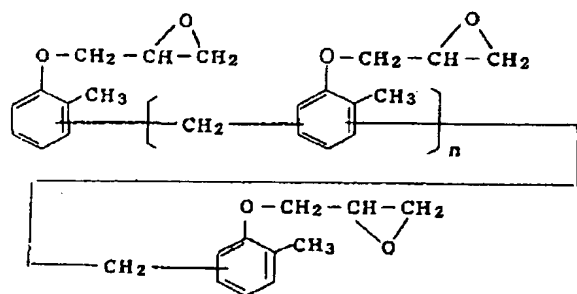
#### (b) クレゾールノボラック型エポキシ樹脂

常温では固体で不活性であり、加熱溶融後に活性化して反応するエポキシ樹脂の硬化剤としては、イミダゾール変成物（複素環含有アミン誘導体）、二塩基酸ジヒドラジド、ジシアンジアミドなどを使用することができる。これらの硬化剤は、そのまま接着剤中に分散させるか、硬化剤をウレタン樹脂で被覆することによりマイクロカプセル化して使用する。硬化剤の入ったマイクロカプセルは、圧力又は温度をかけることによりカプセルが壊れてエポキシ樹脂との反応が開始する。硬化剤をマイクロカプセル化した場合には、硬化剤がカプセルによつて保護されており、エポキシ樹脂と直接接触していないため、バインダのポットライフが長くなる。下記にこれらの硬化剤の具体例及び商品名を例示する。

#### (a) アジピン酸ジヒドラジド (ADH)

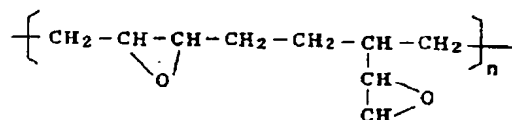


#### (b) セバシン酸ジヒドラジド (SDH)



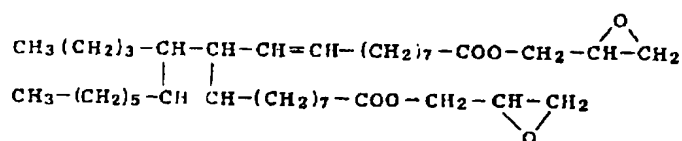
商品名 …… YDCN704, EOCN102

#### (c) 脂肪族ポリエポキシ樹脂

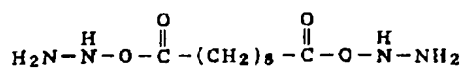


商品名 …… デイナコール 614

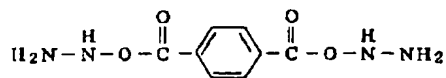
#### (d) ダイマー酸変性エポキシ樹脂



商品名 …… エピコート 872



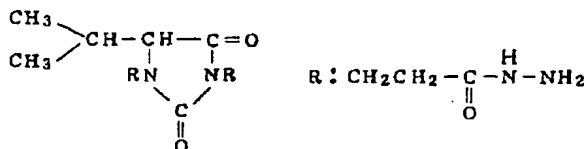
(c) イソフタル酸ジヒドРАЗド (IDH)



(d) イミダゾール変成物

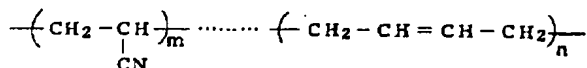
商品名……X3415 (旭電化機)、アミキュアPN  
23 (機味の素)、MY24 (機味の素)、

ValDH



フィルム形成性を改善する樹脂としては、ウレタン樹脂、ポリエステル、アクリルゴム、SBR、NBR、ポリビニルブタール、フェノキシ樹脂等を使用することができる。下記にこれらの具体例及び商品名を例示する。

(a) ウレタン樹脂



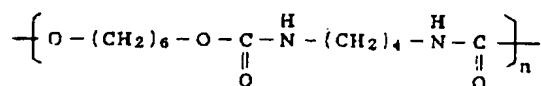
商品名……ハイカー1001 (日本ゼオン)

配合比として、エポキシ樹脂と硬化剤を合わせた重量100重量部に対してフィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂を0.5～2000重量部の範囲に選定するのは、0.5重量部以下の場合にはフィルムとしての強度がなくなり、シール抜きや切断の際などにフィルムが伸びたり割れたりするからであり、また2000重量部以上の場合には硬化特性が出なくなり、耐熱性及び接着力に問題が生じるからである。

エポキシ樹脂100重量部に対して硬化剤を1～200重量部の範囲に選定するのは、1重量部以下の場合には硬化速度が遅くなり、また200重量部以上の場合には未反応の硬化剤が残って耐熱性と接着強度に問題が生じるからである。

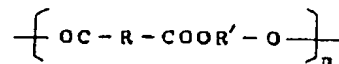
〔作用〕

本発明に係るフィルム状熱硬化型接着剤によれ



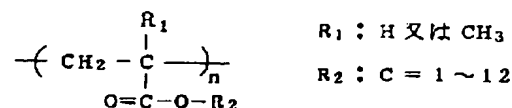
商品名……デスモコール500、デスモコール420、  
デスモコール530

(b) ポリエステル樹脂



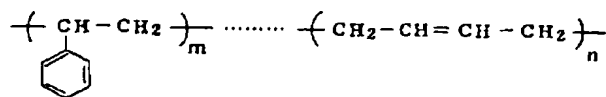
商品名……UE3300、UE3220、ADP19

(c) アクリルゴム



商品名……タイサン#1500、AR31

(d) SBR



商品名……ソルプレン406 (旭化成)

(e) NBR

ば、常温では不活性であり、加熱により活性化してエポキシ樹脂と反応する硬化剤を使用することにより、加熱時の硬化時間が早く、かつ常態での貯蔵安定性が優れているという2つの相反する要件を満たすことができる。また、接着剤中にエポキシ樹脂に加えてフィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂も配合したので、シール抜きや切断に耐えられる強度が得られ、これにより作業性が向上する。

〔実施例〕

シエル1007 (商品名、エポキシ樹脂) とエポコート828 (商品名、エポキシ樹脂) を3対2の割合で混合し、約130℃で溶解した後、トルエンを少しずつ添加して、トルエンの70%溶液714gを作る。次に常温で冷却 (約25℃まで) した後、この溶液に予め50gのデスモコール500 (商品名、ウレタン樹脂) をトルエン200gに溶かしておいたトルエン20%溶液を加え、更にT-100 (商品名、イソシアネート) 5gとマイクロカプセル化

したAERHX3031(商品名、イミダゾール変成物) 160gとトルエン627gを加えて固形分60%の溶液を作る。この溶液を厚さ50μの剥離用ポリエチレンテレフタレート基材に乾燥後の厚さが30μとなるように塗布して、本実施例に係るフィルム状熱硬化型接着剤を得る。この接着剤について、硬化時間、フィルム安定性、シール抜き性及び塗布性を評価した結果を表の1に示す。表中において、組成物の量は重量部で表す。

次に、エポキシ樹脂とエポキシ樹脂の硬化剤と熱可塑性樹脂の種類を変えて、上記実施例と同様にして本発明に係るフィルム状熱硬化型接着剤を作製し、硬化時間、フィルム安定性等について評価した。この結果を表の2～14に示す。表の評価で、硬化時間は、接着剤(ゲル分90%以上)が加熱(170℃)により硬化するまでの時間を測定した値(秒)である。また、フィルム安定性は、40℃において何日で自然に硬化して使用できなくなるかを測つたものである。抜き性は、良を○印、不良を×印で示す。塗布性は、剥離紙上に接着剤

を塗布する際弾きや流れが生じなかつた場合を○印、生じた場合を×印で示す。

また、次のようにして比較例に係るフィルム状熱硬化型接着剤を作製し、上記実施例と同様の評価を行つた結果を表の21に示す。先ず、シエル1007(商品名、エポキシ樹脂)300gとエピコート828(商品名、エポキシ樹脂)200gを約130℃で溶解し、次にトルエン214gを少しずつ加えて、70%のトルエン溶液を作る。常温で冷却(約25℃まで)した後、AERHX3031(商品名、イミダゾール変成物)150gを混合し、更にトルエン226gを加えて固形分60%の溶液を作る。この溶液を厚さ50μのポリエチレンテレフタレート基材に乾燥後の厚さが30μとなるように塗布して、本比較例のフィルム状熱硬化型接着剤を得る。

次に、実施例と同様にフィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂も配合したが、硬化剤として従来のトリエチレントトラミンを使用してフィルム状熱硬化型接着剤を作製し、特性を評価した結果を表に比較例22として示す。

表

樹脂名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	21	22
シエル1007	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60		1	60	60	60	60
エピコート828	40	40	40	40	40	40	40	40			50	30			40	
エピコート872									40							
テトラドC										40						
YDCN704											50					
ダイナコール614													40			
アスモコール500	10				10	10	10	10	10	10	10	70	10	10		10
テイサン#1500			10													
アクリロイドA-21			10													
UE3300				10												
T-100	1			1	1	1	1	1	1	1	1	3.5	1	1		1
AERHX3031	30	30	30	30					30	30	30	20	20		30	

アミキュアPN23					13			10									
X3415						10											
ADH							15	2									
ジシアンジアミド														8			
トリエチレンテトラミン																9	
硬化時間	15	15	15	15	20	15	60	30	15	15	30	15	15	100	15	40	
フィルム安定性	30	30	30	30	3~5	2	5~10	10~20	30	2	30	30	3	10	30	1日以下	
抜き性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
塗布性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○
総合評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

なお、表において樹脂名として商品名を示したが、下記にそれらの商品名に対応する物質名及び製造会社名を示す。

#### エポキシ樹脂

シエル1007(油化シエル)……ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート828(油化シエル)……ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エピコート872(油化シエル)……ダイマー酸変成エポキシ樹脂、テトラドC(三菱瓦斯化学)……N, N, N', N'……チトラグリシール-m-キシレンジアミン、YDCN704(東都化成)……U-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ダイナコール614(ナガセ)……脂肪族ポリエポキシ樹脂

#### フィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂

デスモコール500(住友ペリエルウレタン)……線状ポリウレタン、テイサン#1500(テイサン)……アクリルゴム、アクリロイドA-21(ロームアンドハース)……PMMAポリマー、UE3300(ユニチカ)……ポリエステル、T-100(東レ)……イソシアネート

常温では不活性であり、加熱により活性化するエポキシ樹脂の硬化剤

AERHX3031(旭化成)……イミダゾール変成物(マイクロカプセル化して使用)、アミキュアPN23(味の素)……イミダゾール変成物、X3415(旭電化)……イミダゾール変成物、ADH(日本ヒドラジド)……アジピン酸ヒドラジド

なお、ジシアンジアミドは本発明において使用するイミダゾール変成物であり、トリエチレンテトラミンは従来例の硬化剤である。

表から明らかな通り、本発明に係る実施例(1~14)の場合、硬化時間、フィルム安定性等について全て良好な結果が得られた。しかし、比較例21の場合には、フィルム形成性の良い樹脂を配合しなかつたため、フィルムの抜き性及び塗布性については問題があつた。また、比較例22の場合は、硬化剤として従来のもを使用したため、1日で硬化してしまい実用上問題があつた。

次に本発明の応用例として、本発明に係る接着剤をフィルム状導電異方性接着剤として使用する

場合を説明する。

本フィルム状導電異方性接着剤は、エポキシ樹脂、常態では不活性であり、加熱により活性化するエポキシ樹脂の硬化剤及びフィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂に加えて導電性粒子を配合することにより構成する。導電異方性粒子は、接着剤100容量部に対して0.5～50容量部配合し、粒径としては0.1～100 $\mu\text{m}$ のものを使用するのが好ましい。次に、このフィルム状接着剤の製法例を示す。

先ず、実施例1(表参照)の組成を有する接着剤中にNi粒子(粒径10 $\mu\text{m}$ 以下)10容量部と半田粒子(m.p.183 $^{\circ}\text{C}$ 、粒径20 $\mu\text{m}$ 以下)50容量部を混合して得た導電異方性接着剤を剥離紙となるポリエチレンテレフタレート基材上に乾燥後の厚さが20 $\mu\text{m}$ となるように塗布してフィルム状導電異方性接着剤を作製する。このフィルム状接着剤を使用してICチップと0.2mmピッチのフレキシブル配線基板(第1図と第2図参照)及びネサ膜のパターンが形成されたガラス基板と0.2mmピッチのフ

レキシブル配線基板を170 $^{\circ}\text{C}$ 、10 $\text{kg}/\text{cm}^2$ 、30秒の条件で圧着して導通抵抗の変化を測定した。この結果、圧着の直後のみならず、100 $^{\circ}\text{C}$ →-30 $^{\circ}\text{C}$ →85 $^{\circ}\text{C}$ →-30 $^{\circ}\text{C}$ での各1000時間のヒートサイクル及び60 $^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度95%で1000時間の加速エージングを行つた後も安定した導通抵抗が得られた。なお、第1図及び第2図で(1)は導電異方性接着剤、(2)はパッド部、(3)はICチップ、(4)は配線、(5)はフレキシブル配線基板、(6)は基材、(7)は接着剤、点は導電性粒子をそれぞれ示す。

#### 〔発明の効果〕

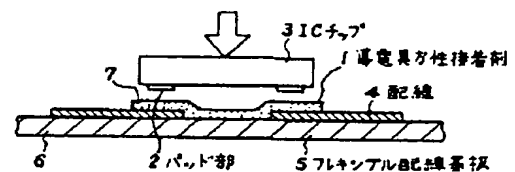
本発明によれば、接着剤中の成分として常温では不活性であり、加熱により活性化してエポキシ樹脂と反応する硬化剤を配合したことにより、フィルム寿命が長く、且つ硬化時間の短い接着剤が得られる。また、フィルム形成性を改善する熱可塑性樹脂を配合することにより、フィルム強度が増してシール抜きや切断を容易に行うことができ、剥離紙へ塗布する際の弾きや流れを抑えることも

できる。また、このような樹脂を添加することにより、熔融粘度、接着力を調節することも可能になる。

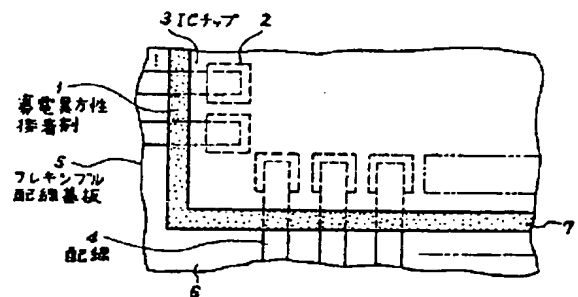
#### 図面の簡単な説明

第1図は本発明をフィルム状導電異方性接着剤に応用した場合の接着工程を示す断面図、第2図はその接着状態の平面図である。

(1)はフィルム状導電異方性接着剤、(3)はICチップ、(5)はフレキシブル配線基板である。



接着工程の断面図  
第1図



接着状態の平面図  
第2図

代理人 伊 藤 貞  
同 松 阪 秀 盛

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成5年(1993)9月7日

【公開番号】特開昭62-141083

【公開日】昭和62年(1987)6月24日

【年通号数】公開特許公報62-1411

【出願番号】特願昭60-280667

【国際特許分類第5版】

C09J 7/00 JHK 6770-4J

163/00 JPK 8416-4J

JFP 8416-4J

手 続 補 正 書

平成 4 年 7 月 23 日

特許庁長官 麻 生 渡 殿

1. 事件の表示

昭和60年 特 許 願 第280881号



2. 発明の名称

フィルム状熱硬化型接着剤

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区日本橋室町一丁目6番3号  
名 称 ソニーケミカル株式会社 (正誤表示実施による変更)

代表取締役 栗 田 英 之

4. 代 理 人

住 所 東京都新宿区西新宿1丁目8番1号  
TEL 03-3343-5821 (新宿ビル)

氏 名 (8088) 弁護士 松 岡 秀 盛



5. 補正命令の日付 平成 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄。

8. 補正の内容

(1) 明細書中、第17頁7行「0.5~50容量部配合」  
を「0.5~100容量部配合」と訂正する。

(2) 同、第18頁3行~6行「100℃、-30℃……  
加速エージング」を「100℃、-30℃、60℃、  
相対湿度95%各1000Hr及び850℃-30℃ヒート  
サイクルで100サイクルの加速エージング」  
と訂正する。

以 上